

Original document

HIGH MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

Publication number: JP2002268225

Publication date: 2002-09-18

Inventor: HATAKEYAMA JUN; TAKAHASHI TOSHIKI; WATANABE ATSUSHI;
ISHIHARA TOSHINOBU; SASAKO MASARU; ENDO MASATAKA;
KISHIMURA SHINJI; OTANI MITSUTAKA; MIYAZAWA SATORU;
TSUTSUMI KENTARO; MAEDA KAZUHIKO

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;
CENTRAL GLASS CO LTD

Classification:

- international: **G03F7/039; C08G77/24; C08K5/00; C08L83/08; G03F7/40; H01L21/027;
G03F7/039; C08G77/00; C08K5/00; C08L83/00; G03F7/40; H01L21/02;
(IPC1-7): G03F7/039; C08G77/24; C08K5/00; C08L83/08; G03F7/40;
H01L21/027**

- european:

Application number: JP20010070196 20010313

Priority number(s): JP20010070196 20010313

[View INPADOC patent family](#)

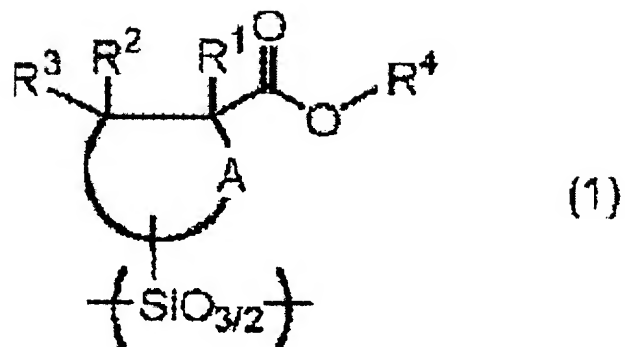
[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002268225

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material having small absorption at the wavelength of F2 excimer laser light for exposure and capable of easily forming a fine pattern perpendicular to a substrate.

SOLUTION: The high molecular compound has repeating units of formula (1) (where A is a divalent organic group and forms a 4-20C cyclic hydrocarbon group together with C atoms which bond at both ends of A, the cyclic hydrocarbon group may be a bridged cyclic group and may contain a heteroatom; R<1> - R<3> are each H, F, a 1-4C alkyl or a 1-4C fluorinated alkyl, at least one of R<1> - R<3> contains F; and R<4> is an acid labile group). The resist material is sensitive to high energy beams and is excellent in sensitivity and resolution at <=200 nm, particularly <=170 nm

wavelength and in plasma etching resistance.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-268225
(P2002-268225A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 7/24		C 0 8 G 7/24	2 H 0 9 6
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/08		C 0 8 L 83/08	4 J 0 3 5
G 0 3 F 7/40	5 2 1	C 0 3 F 7/40	5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-70196(P2001-70196)

(22) 出願日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

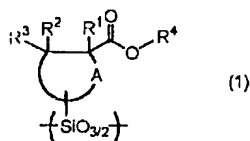
(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(71) 出願人 000003821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(71) 出願人 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数4～20の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。R⁴は酸不安定基である。)

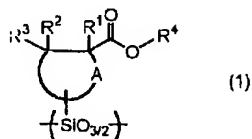
【効果】 本レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、これらの特性より、特にF₂エキシマ

レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数4～20の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子含む。R⁴は酸不安定基である。)

【請求項2】 請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

【請求項4】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項5】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

【請求項6】 (1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項8】 請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景に

は、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。

【0003】 特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0004】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリルでは全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素炭素2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(International Work Shop 157nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され(J. Vac. Sci. Technol. B 17(6), Nov/Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ素含有ポリマーが提案された(J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4(2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4(2000) p451-458)が、KrF露光におけるポリヒドロキシシレン及びその誘導体、ArF露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

【0005】一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0006】シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンフェノール性水酸基の一部を t-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせた KrF 用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特開平7-118651号公報、SPIE vol. 1925 (1993) p377等)。ArF用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、SPIE vol. 3333-07 (1998) p62)。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446)。

【0007】アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として上げられる。また、シロキサンペンダント型は、現像液をはじき易く、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせた繰り返し単位を含むポリマーの提案がなされている(SPIE vol. 3678 p214, p241, p562)。しかしながら、200nm以下の波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不安定基珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが(SPIE vol. 3678 p420)、酸脱離性能が低い、環境安定性が低く、トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。

【0008】それに対して、本出願人は環状炭化水素基に珪素を導入した酸不安定基を提案した(特願平11-342380号)。このものは、酸脱離性に優れ、トッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもっている。更に一つの環状炭化水素基内に珪素を2個以上導入してドライエッチング耐性を高めることが可能である。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジ

シラン結合を発生させずに、ArFでの透過率を低下させる心配がないという特徴も併せ持つ。

【0009】しかしながら、シリコン含有ポリマーは薄膜化できる分だけ単層レジストに比べて透過率の面では確かに有利であるが、それでも波長157nm露光における解像力を上げるためには根本的に透過率を上げる必要があった。

【0010】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、300nm以下、特にArF(193nm)、 F_2 (157nm)、 Kr_2 (146nm)、 KrAr (134nm)、 Ar_2 (126nm)などの真空紫外光における透過率とドライエッチング耐性に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

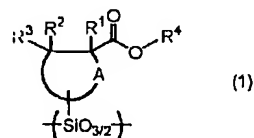
【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、酸不安定基で置換されたフッ素原子を有するシクロオレフィンカルボキシル基がペンダントされたシルセスキオキサンをベース樹脂として用いることによって、透明性とドライエッチング耐性の両方を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0012】即ち、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化2】



(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数4~20の環状の炭化水素基を形成する。 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の内の少なくとも一つはフッ素原子含む。 R^4 は酸不安定基である。)

請求項2：請求項1記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項3：

(A)請求項1記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅レジスト材料。

請求項4：更に、(D)塩基性化合物を含有する請求項

3記載のレジスト材料。

請求項5：更に、(E)溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

請求項6：

(1) 請求項2乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

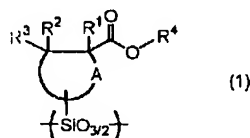
請求項7：請求項6において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項8：請求項6において、パターン形成後、塩素あるいは臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0013】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰返し単位を有するものである。

【0014】

【化3】

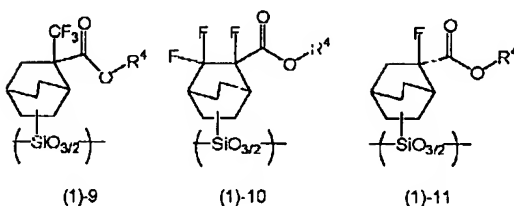
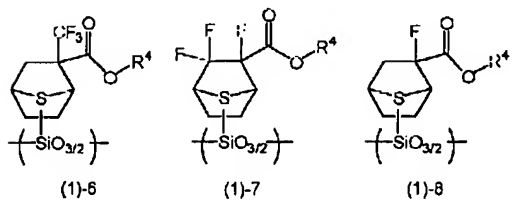
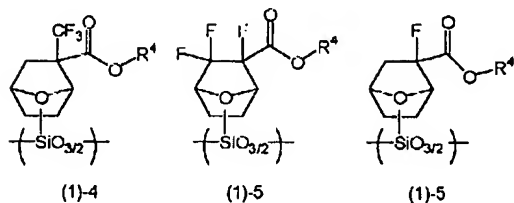
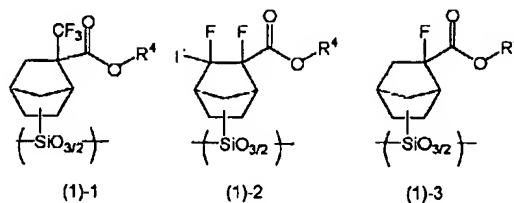


(式中、Aは2価の有機基であり、このAの両端でそれぞれ結合する炭素原子と共に、有橋環式であってもよく、酸素、硫黄などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数4～20、好ましくは4～16の環状の炭化水素基を形成する。R¹、R²、R³は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化されたアルキル基を示し、R¹、R²、R³の内の少なくとも一つはフッ素原子を含む。R⁴は酸不安定基である。)

【0015】ここで、一般式(1)における繰返し単位として、具体的には下記式(1)-1～(1)-20に示すものを挙げるができる。

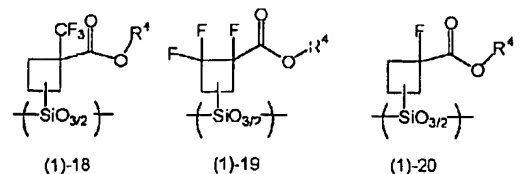
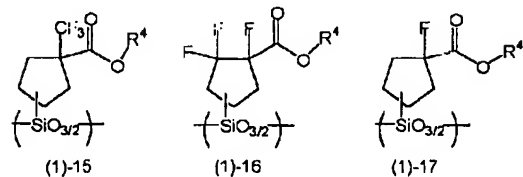
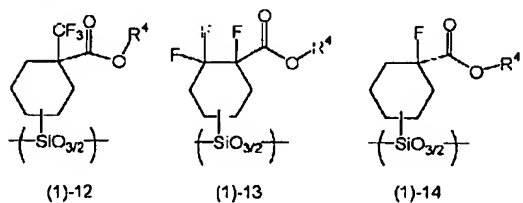
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】

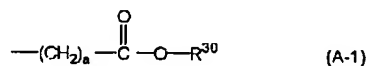


【0018】また、R⁴の酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(A-1)、(A-2)で示され

る基、下記式(A-3)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0019】

【化6】



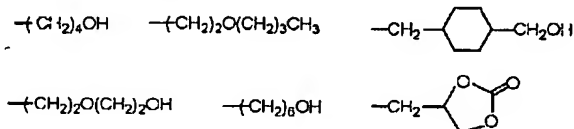
【0020】式(A-1)において、 R^{30} は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エ

チル-2-シクロペンチル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソ-5-イル基等が挙げられる。 a は0~6の整数である。

【0021】式(A-2)において、 R^{31} 、 R^{32} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{33} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0022】

【化7】



【0023】 R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{33} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

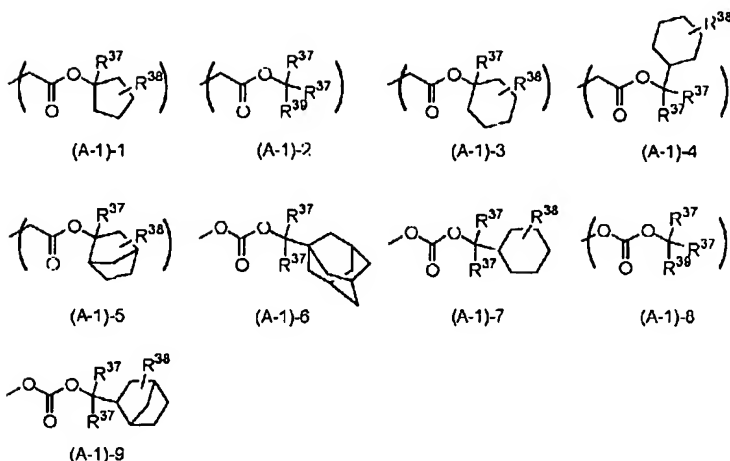
【0024】上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エ

チルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0025】更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-9で示される置換基を挙げることもできる。

【0026】

【化8】



【0027】ここで、 R^{37} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{38} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

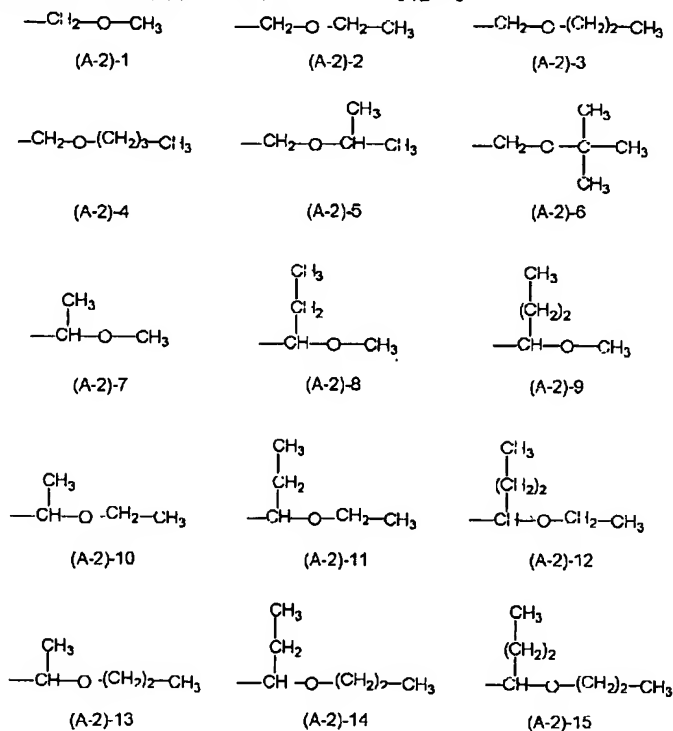
【0028】また、 R^{39} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル

基、又は炭素数6～20のアリール基である。

【0029】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1～(A-2)-23のものを例示することができる。

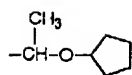
【0030】

【化9】

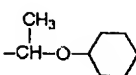


【0031】

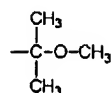
【化10】



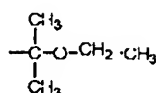
(A-2)-16



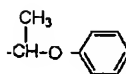
(A-2)-17



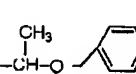
(A-2)-18



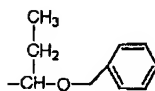
(A-2)-19



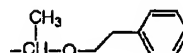
(A-2)-20



(A-2)-21



(A-2)-22



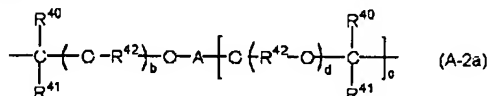
(A-2)-23

【0032】上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

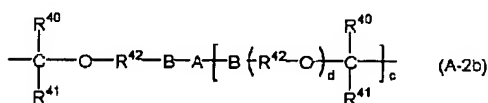
【0033】また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0034】

【化11】



(A-2a)



(A-2b)

【0035】式中、 R^{40} 、 R^{41} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{40} と R^{41} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{40} 、 R^{41} は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{42} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン

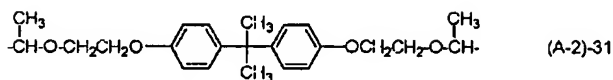
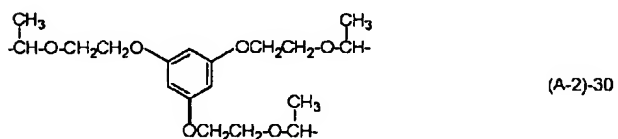
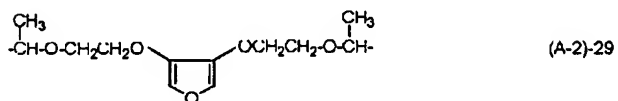
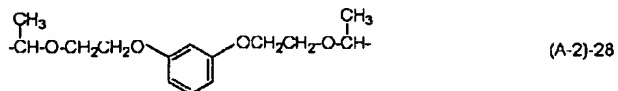
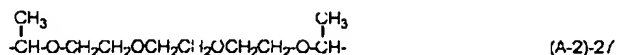
基、 b 、 d は0又は1~10、好ましくは0又は1~5の整数、 c は1~7の整数である。 A は、 $(c+1)$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHC(=O)NH-$ を示す。

【0036】この場合、好ましくは、 A は2~4価の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6~30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 c は好ましくは1~3の整数である。

【0037】一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-24~(A-2)-31のものが挙げられる。

【0038】

【化12】



【0039】次に、式(A-3)において R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の環を形成してもよい。

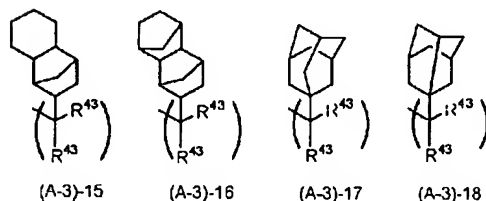
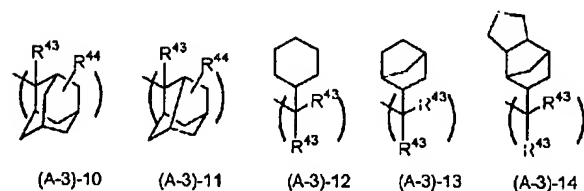
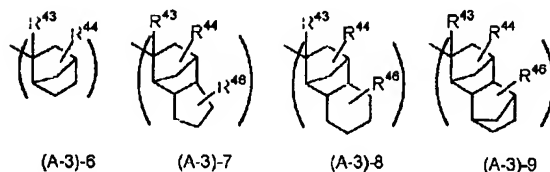
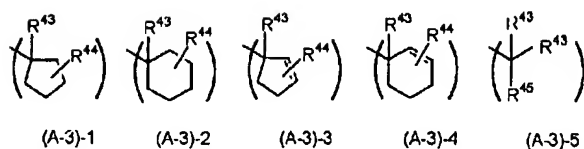
【0040】式(A-3)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、

1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0041】また、三級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1~(A-3)-18を具体的に挙げることができる。

【0042】

【化13】

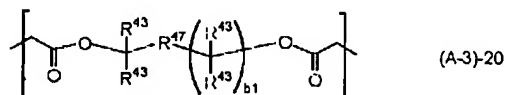
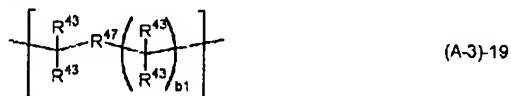


【0043】式(A-3)-1～(A-3)-18中、 R^{43} は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{44} 、 R^{46} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0044】更に下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)-19、(A-3)-20中、 R^{43} は前述と同様、 R^{47} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 b_1 は1～3の整数である。

【0045】

【化14】

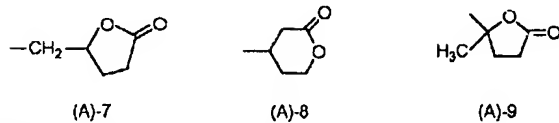
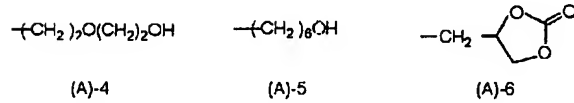
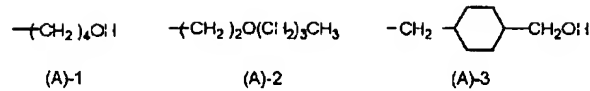


【0046】更に、式(A-3)中の R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(A)-1～(A)-7に示すものを挙げる事ができる。

【0047】式(A-1)、(A-2)、(A-3)中の R^{30} 、 R^{33} 、 R^{36} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(A)-1～(A)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(A)-8、(A)-9で示されるオキソアルキル基を挙げる事ができる。

【0048】

【化15】

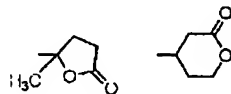


【0049】また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0050】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0051】

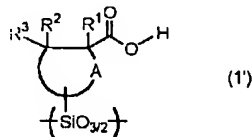
【化16】



【0052】本発明の高分子化合物は、上記式(1)の単位に加えて、下記一般式(1')で示される繰り返し単位を有することができる。

【0053】

【化17】



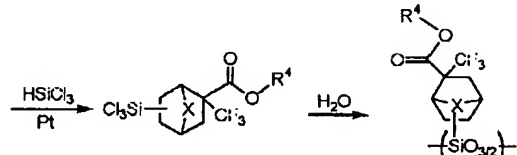
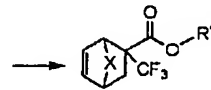
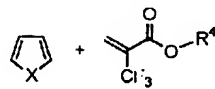
(式中、R¹、R²、R³は上記と同じ。)

【0054】本発明の高分子化合物において、上記酸不安定基による置換率は、アルカリ溶解性、現像液の濡れ性の観点から部分置換が好ましく、10～90モル%が好ましく用いられ、更に好ましくは20～70モル%である。

【0055】上記高分子化合物を製造する場合、一例として、一般的には下記合成方法によってトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランモノマーを合成し、加水分解反応によって高分子化する方法を挙げることができる。酸不安定基は重合前のモノマーのカルボン酸のヒドロキシ基を置換することによって導入してもよく、重合後のポリマーのカルボン酸のヒドロキシ基を置換してもよい。

【0056】

【化18】

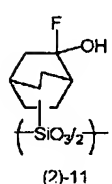
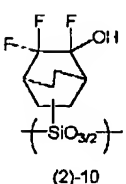
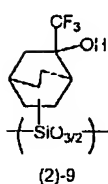
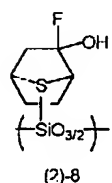
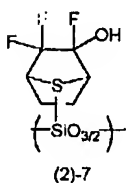
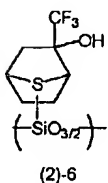
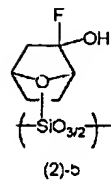
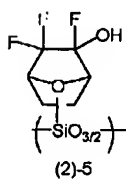
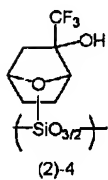
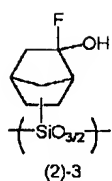
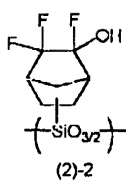
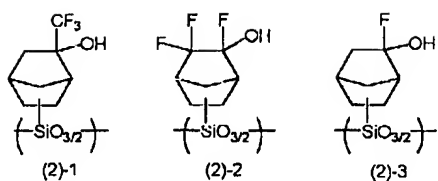


ここで、Xは単結合、あるいはメチレン基、エチレン基、酸素原子、硫黄原子である。

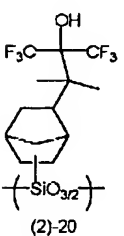
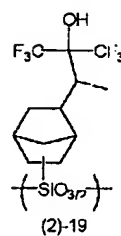
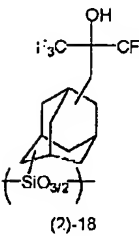
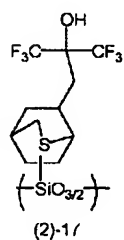
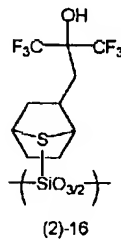
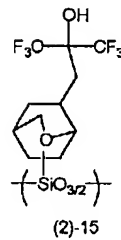
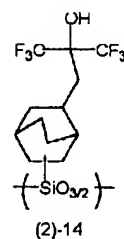
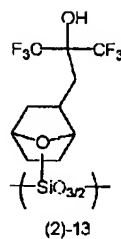
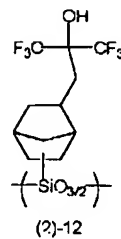
【0057】本発明の高分子化合物は、式(1)の単位に加え、アルカリ溶解性、透明性、密着性などの向上のために下記式(2)-1～(2)-24に示されるフッ素化アルコールを含む繰り返し単位を共重合させることもできる。

【0058】

【化19】

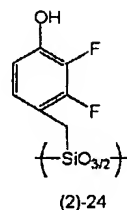
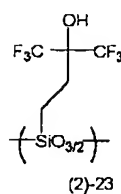
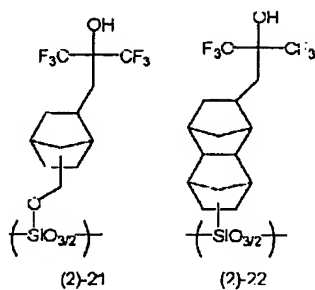


【化20】



【0060】

【化21】



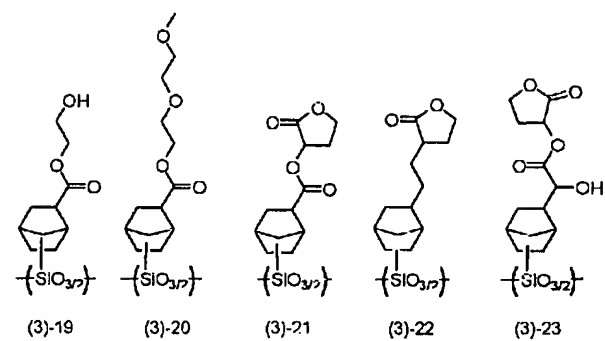
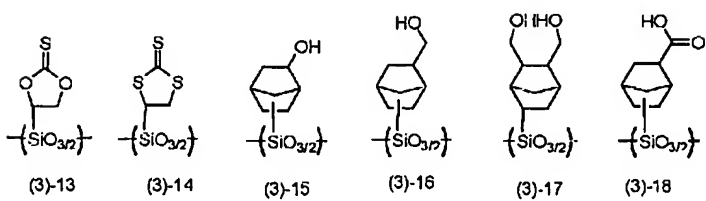
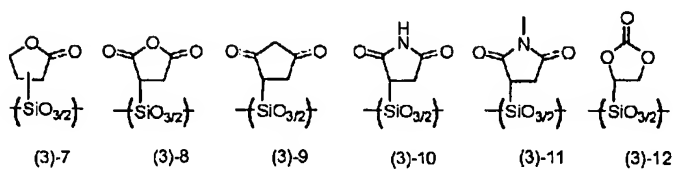
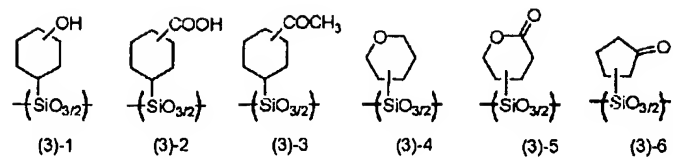
【0059】

【0061】更に、密着性や、アルカリ溶解性を向上するために、下記式(3)-1~(3)-84に示される親水性基を含んだ繰返し単位を導入することもでき

る。

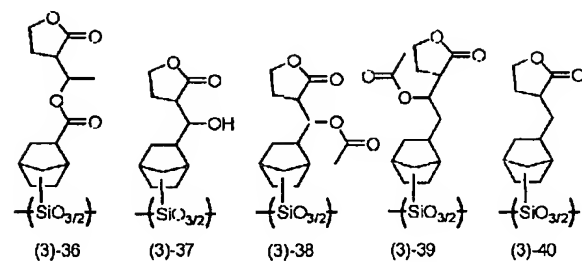
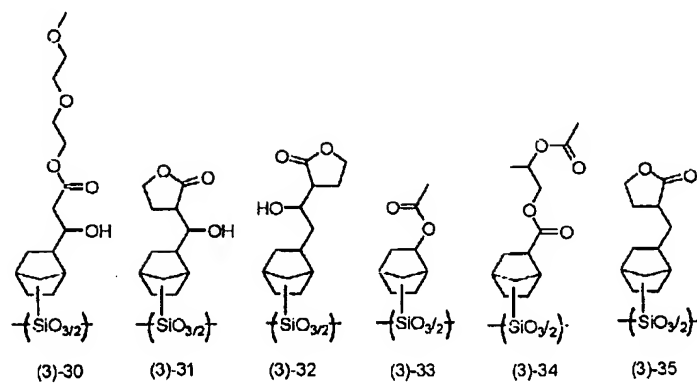
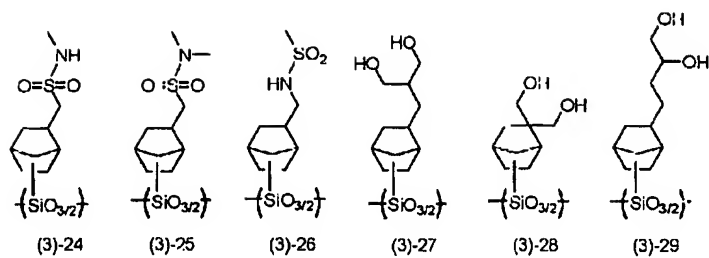
【0062】

【化22】

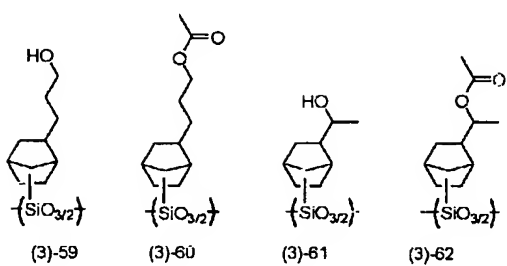
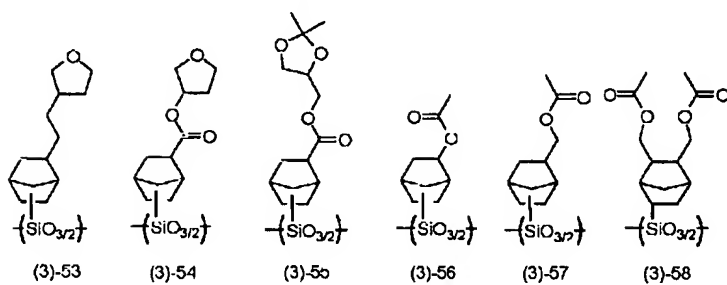
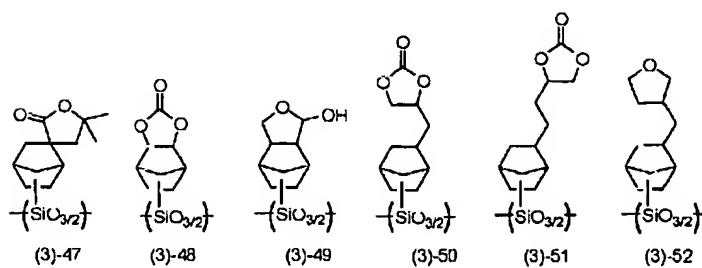
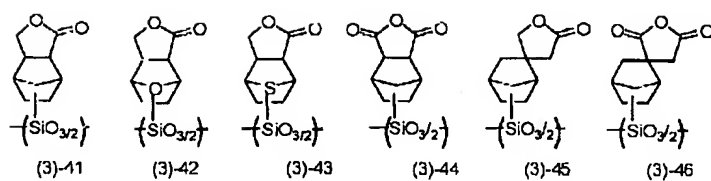


【0063】

【化23】

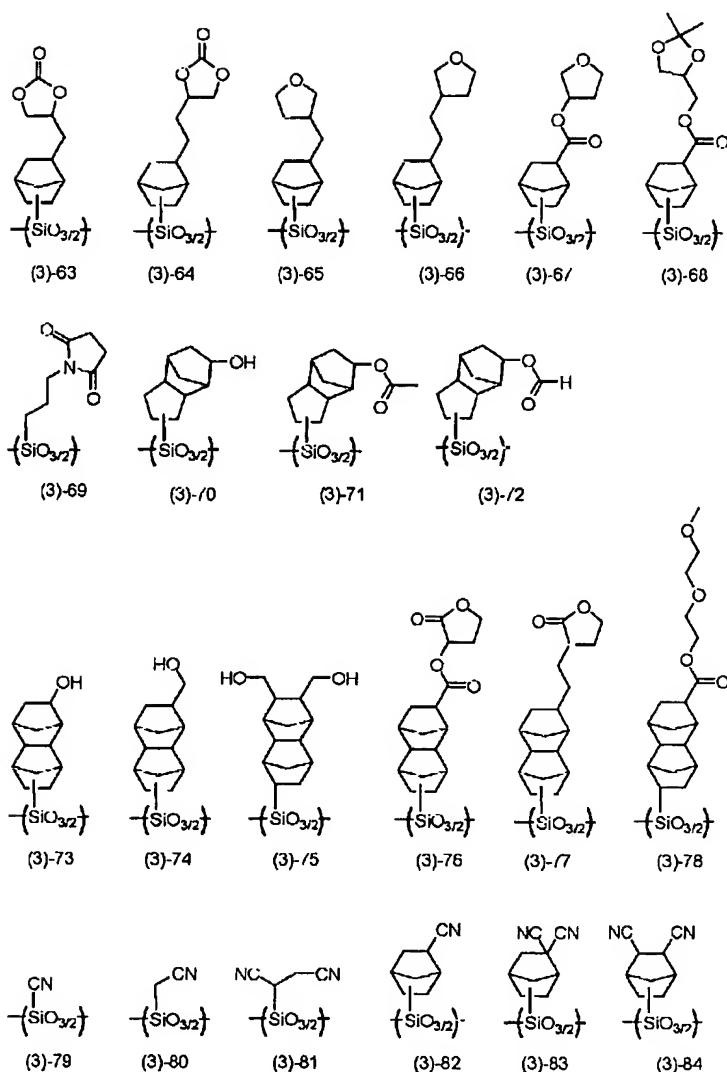


【化24】



【0065】

【化25】

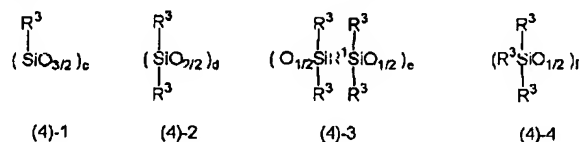


【0066】更に、透明性向上、あるいは分子量の最適化のために下記式(4)-1～(4)-4に示されるアルキル基あるいはフッ素化アルキルがペンダントされた

繰り返し単位を含ませることもできる。

【0067】

【化26】



【0068】(式中、 R^3 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換又は置換の炭素数1～10のアルキル基であり、置換のアルキル基としては、フッ素化されたアルキル基が挙げられる。 $c \sim f$ は、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f < 1$ の範囲である。)

【0069】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000～100,000、好ましくは1,500～50,000である。

【0070】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、

特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、(A)上記高分子化合物からなるベース樹脂、(B)酸発生剤、(C)有機溶剤を含み、更に好ましくは(D)溶解阻止剤、(E)塩基性化合物を含むものとしてすることができる。

【0071】ここで、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、下記一般式(6)のオニウム塩、式(7)のジアゾメタン誘導体、式(8)のグリオキシ

ム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

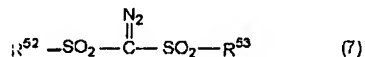
【0072】 $(R^{51})_c M^+ K^-$ (6)

(但し、 R^{51} は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 c は2又は3である。)

【0073】 R^{51} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-tert-ブトキシフェニル基、*m*-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0074】

【化27】



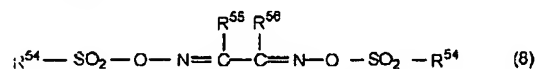
(但し、 R^{52} 、 R^{53} は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0075】 R^{52} 、 R^{53} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフ

フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-tert-ブトキシフェニル基、*m*-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0076】

【化28】



(但し、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{55} 、 R^{56} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{55} 、 R^{56} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0077】 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{52} 、 R^{53} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{55} 、 R^{56} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0078】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルヨードニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスル

ホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（tert-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -（p-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（p-トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -（p-トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -（p-トルエンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -（p-トルエンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -（n-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（n-ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -（n-ブタンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -（n-ブタンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -（n-ブタンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -（メタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（tert-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチルグリ

リオキシム、ビス- α -（ベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（*p*-フルオロベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（*p*-tert-ブチルベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（キシレンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（カンファースルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（*p*-トルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（*p*-トルエンスルホニル）プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、*p*-トルエンスルホン酸2，6-ジニトロベンジル、*p*-トルエンスルホン酸2，4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1，2，3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（*p*-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルートリフレート、フタルイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イルートリフレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イルートシレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（*p*-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス（*p*-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*p*-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体

は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0079】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して0.2~50部、特に0.5~40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0080】本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0081】本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は(A-1)~(A-8)と同様なものを用いることができる。

【0082】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[1,1'-ビフェニル]4,4'-ジオール、3,3',5,5'-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジオール、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。

【0083】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4,4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフ

ラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-エトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-エトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-エトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-エトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-エーテル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサカルボン酸-エーテル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸-エーテル、コール酸-エーテル、デオキシコール酸-エーテル、アダマンタンカルボン酸-エーテル、アダマンタン酢酸-エーテル、[1,1'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラ-エーテル]等が挙げられる。

【0084】本発明のレジスト材料における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0085】また、本発明のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存

性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0086】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0087】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

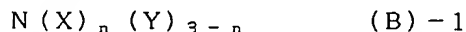
【0088】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピ

ルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N、N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0089】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシ

ン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエチル)エチル]ビペラジン、ビペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0090】更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、n=1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。

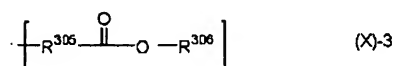
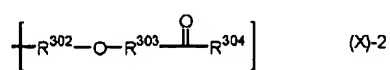
【0091】ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラク톤環を1あるいは複数含んでもよい。

【0092】R³⁰³は単結合、炭素数1~4の直鎖

状、分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでいてもよい。

【0093】

【化29】



【0094】一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、

N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)ア

ミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、β-(ジエチルアミノ)-δ-バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0095】更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0096】

【化30】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

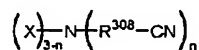
【0097】式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフルル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-

ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、α-(1-ピロリジニル)メチル-γ-ブチロラクトン、β-ピペリジノ-γ-ブチロラクトン、β-モルホリノ-δ-バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

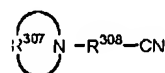
【0098】更に、一般式(B)-3~(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0099】

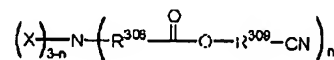
【化31】



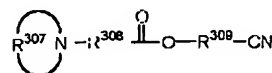
(B)-3



(B)-4



(B)-5



(B)-6

(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0100】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N、N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニ-

ニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ピロリジニアプロピオニトリル、1-ピペリジニアプロピオニトリル、4-モルホリニアプロピオニトリル、1-ピロリジニアセトニトリル、1-ピペリジニアセトニトリル、4-モルホリニアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノ

エチル)、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジニアプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジニアプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリニアプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジニアプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジニアプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリニアプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0101】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0102】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0103】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0104】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレー

ザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 10 秒～ 5 分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、 30 秒～ 3 分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは $2 \sim 3\%$ のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシイド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、 10 秒～ 3 分間、好ましくは 30 秒～ 2 分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも $254 \sim 120 \text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に 193 nm の ArF 、 157 nm の F_2 、 146 nm の Kr_2 、 134 nm の KrAr 、 126 nm の Ar_2 などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0105】図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1（A）において、1は下地基板、2は被加工基板（ SiO_2 、 SiN 等）、3は有機膜（ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等）、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1（B）に示したように、このレジスト層の所用部分を露光し、更に図1（C）に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1（D）に示したように酸素プラズマエッチング、図1（E）に示したように被加工基板エッチング（CF系ガス）を行って、パターン形成することができる。

【0106】ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とする SO_2 や N_2 、 CO_2 、 CO ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜が SiO_2 や Si_3N_4 であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスは CF_4 、 CHF_3 、 CF_2F_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 C_5F_{12} などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タングステンシリサイド、 TiN/Al など

の場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

【0107】本発明の珪素含有レジストは、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。

【0108】図2は、これを示すもので、図2（A）において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2（B）、（C）に示したように、露光及びPEB、現像を行った後、図2（D）に示したように被加工基板エッチング（Cl系ガス）を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

【0109】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、 200 nm 以下、特に 170 nm 以下の波長における感度、解像性、及びプラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特に F_2 エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0110】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

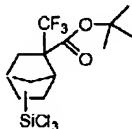
【0111】[合成例1] 2-tert-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5（6）-トリクロロシリルノルボルナン

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 300 ml のフラスコに、ジシクロペンタジエンの熱分解留分として得た新鮮なシクロペンタジエン（ 14.5 g ）とベンゼン（ 75 ml ）を仕込み、2-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル（ 39.2 g ）を発熱に注意して滴下した。温度上昇が観察されなくなった後、4時間加熱還流し、溶媒を留去し、減圧蒸留して2-トリフルオロメチル-2-tert-ブトキシカルボニル-5-ノルボルナン（ 28.9 g ）を得た。攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた 300 ml のフラスコに、上記のノルボルナン誘導体（ 28.0 g ）、 20 重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液（ 0.1 g ）、イソオクタン（ 150 ml ）を仕込み、 80°C に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン（ 15.9 g ）を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 80°C で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、下記式で示される2-トリフルオロメチル-2-tert-ブトキシカルボニル-5（6）-トリクロロ

シリルノルボルナン（沸点110～114℃/0.1 mmHg、34.0 g）を得た。

【0112】

【化32】



【0113】【合成例2】2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン

チラー式還流冷却器、コールドジャケット付き滴下漏斗及び温度計を備えた2000 mlのフラスコに、トリエチルアミン(161.9 g)、塩化アセチル(113.0 g)、1,2-ジクロロベンゼン(500 ml)を仕込み、80℃で1,1,1-トリフルオロアセトン(89.6 g)を4時間かけて滴下し、更に2時間加熱熟成した。放冷後、氷水(1,000 g)に注ぎ、有機層を水(200 ml×2)で洗浄、硫酸ナトリウム上で乾燥、濾過、蒸留して酢酸1,1,1-トリフルオロメチル-2-プロペニルを得た(沸点75～77℃、96.2 g)。1,000 mlのオートクレーブに上記の酢酸1,1,1-トリフルオロメチル-2-プロペニル(95.0 g)とジシクロペンタジエン(48.9 g)を仕込み、180℃で15時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、5-アセトキシ-5-トリフルオロメチル-2-ノルボルネンを得た(沸点90～94℃/30 mmHg、47.5 g)。攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を備えた1,000 mlのフラスコに、上記のノルボルネン誘導体(47.0 g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液(0.2 g)、イソオクタン(250 ml)を仕込み、80℃に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン(31.8 g)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(沸点76～80℃/0.1 mmHg、63.8 g)を得た。

【0114】【合成例3】(2-アセトキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン

200 mlのオートクレーブに、ジシクロペンタジエン(13.2 g)と1,1-ビストリフルオロメチル-3-ブテン-1-オール(43.8 g)を仕込み、180℃で2時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、19.6 gの5-(2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネンを得た(沸点84～88℃/3.33 kPa)。200 mlのフラスコに水素化ナトリウム(1.9 g)とテトラヒドロフラン

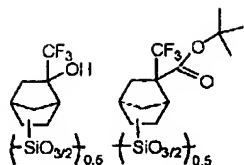
(90 ml)を仕込み、上記のノルボルネン誘導体(18.0 g)のテトラヒドロフラン(90 ml)溶液を水素の発生に注意し滴下した。30分間室温で攪拌した後、氷冷下、塩化アセチル(8.0 g)を1時間かけて滴下し、室温で1時間攪拌した。反応混合物を氷冷した炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ、水層をジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮し、減圧蒸留(沸点90～94℃/3.33 kPa)して、目的の5-(2-アセトキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネン(16.6 g)を得た。攪拌機、還流器、滴下ロート及び温度計を備えた100 mlの3つ口フラスコに、上記のノルボルネン誘導体(9.0 g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液(0.009 g)、イソオクタン(15 ml)を仕込み、80℃に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン(4.3 g)を30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、(2-アセトキシ-2,2-ビストリフルオロメチル)エチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(8.2 g)を沸点98～102℃/10 Paの留分として得た。

【0115】【合成例4】ポリマー(I)

攪拌機、滴下漏斗及び温度計を備えた500 mlフラスコに、トリエチルアミン(60.7 g)、トルエン(40 ml)、メチルイソブチルケトン(40 ml)、水(80 ml)を仕込み、氷冷下に合成例1で得た2-tert-ブトキシカルボニル-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(19.8 g)と合成例2で得た2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナン(17.78 g)の混合物を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮後トルエン(150 ml)に溶解して1,000 mlのフラスコ中に濾過した。加熱浴上で徐々に昇温してトルエンを留去し、200℃で12時間攪拌し、重量平均分子量4,200のポリマー(28.84 g)を得た。放冷後、炭酸カリウム(27.1 g)、メタノール(300 ml)、テトラヒドロフラン(300 ml)、水(120 ml)を加え、室温で15時間攪拌した。有機溶媒を留去し、酢酸エチル(500 ml)、飽和塩化アンモニウム水溶液(100 ml)、水(100 ml)を加えて振とうし、有機層を水(50 ml×5)で洗浄した。溶媒を留去し、40℃で15時間真空乾燥し、26.24 gの固形物を得た。GPC、NMR、IR分析の結果、この生成物は重量平均分子量4,100、分子量分散度1.10の高分子化合物であり、下記式(I)の構造を有することが確認された。

【0116】

【化33】



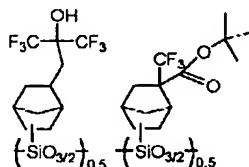
ポリマー (I)

【0117】【合成例5】ポリマー (II)

2-アセトキシ-2-トリフルオロメチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンの代わりに合成例3で得た(2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル)エチル-5(6)-トリクロロシリルノルボルナンを用いた以外は合成例4と同様にして、下記式で示されるポリマー (II) の合成を行った。GPC分析の結果、重量平均分子量は4, 000、分子量分散は1. 12であった。

【0118】

【化34】



ポリマー (II)

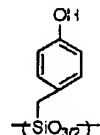
【0119】【比較例合成1】ポリマー (III)

下記式で示される4-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンを用い、エチルビニルエーテルでヒドロキシ基をエトキシエトキシ化することにより、下記式で示されるポリマー (III) の合成を行った。GPC分析の結果、重量平均分子量は4, 600、分子量分散度は1. 08であった。

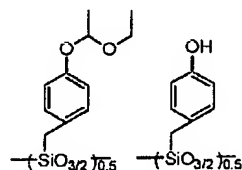
果、重量平均分子量は4, 600、分子量分散度は1. 08であった。

【0120】

【化35】



4-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン



ポリマー (III)

【0121】評価例

〔ポリマー透過率測定〕得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10 gに十分に溶解させ、0. 2 μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF₂基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248 nm、193 nm、157 nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0122】

【表1】

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
合成例4ポリマー(I)	93	85	55
合成例5ポリマー(II)	95	87	53
比較合成例1ポリマー(III)	85	7	25

【0123】〔耐ドライエッチング性試験〕上で得られたポリマー2 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10 gに十分に溶解させ、0. 2 μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をスピンコーティングでシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間ベークして300 nm厚みのポリマー膜を作成した。次にポリマー膜を作成したウエハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

【0124】(1) O₂ ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジストの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0125】

【表2】

チャンバ-圧力	60Pa
RFパワー	600W
Arガス流量	40ml/min
O ₂ ガス流量	60ml/min
ギャップ	9mm
時間	60sec

【0126】(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置LE-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【0127】

【表3】

チャンパー圧力	40Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl ₂ ガス流量	30ml/min
BCl ₃ ガス流量	30ml/min
O ₂ ガス流量	2ml/min
時間	60sec

【0128】エッチング試験結果を表4に示す。

【表4】

ポリマー	O ₂ 系ガス エッチング速度 (nm/min)	Cl系ガス エッチング速度 (nm/min)
合成例4ポリマー(I)	105	123
合成例5ポリマー(II)	108	128
比較合成例1ポリマー(III)	116	125

【0129】[レジスト調製例] 合成例で得られたポリマー、PAG1、2で示される酸発生剤、表5に示す塩基、DRIで示される溶解阻止剤をFC-430（住友スリーエム（株）製）0.01重量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶媒1,000重量部に表5に示す組成で十分に溶解させ、0.1μmのテフロン（登録商標）製のフィルターを通過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚で成膜して、KrF光（248nm）で反射率を1%以下に抑えた基板の上にスピコートリングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを100nmの厚さにした。これをKrFエキシマレーザ

ーステッパー（ニコン社、NSR-S202A、NA-0.6、σ0.75、2/3輪帯照明）を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

【0130】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表5に示す。

評価方法：0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

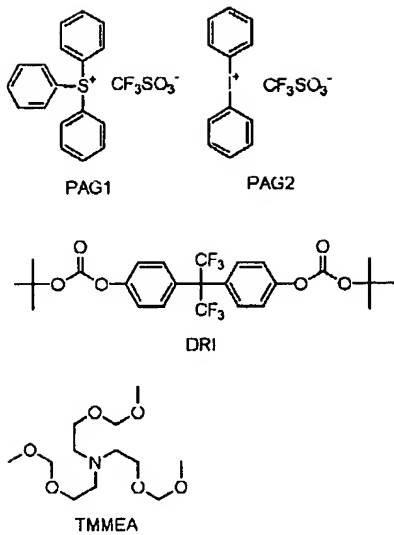
【0131】

【表5】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	最適 露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
ポリマ-Ⅰ (100)	PAG1 (2)	トリブアルミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	29	0.17
ポリマ-Ⅱ (100)	PAG1 (2)	トリブアルミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	32	0.17
ポリマ-Ⅲ (100)	PAG1 (2)	トリブアルミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35	0.17
ポリマ-Ⅳ (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	29	0.18
ポリマ-Ⅴ (100)	PAG2 (2)	トリブアルミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22	0.17
ポリマ-Ⅵ (100)	PAG1 (2)	トリブアルミン (0.1)	DRI	PGMEA (1,000)	28	0.18
ポリマ-Ⅶ (100)	PAG1 (2)	トリブアルミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.18

【0132】

【化36】



【0133】上記の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、従来提案されているベンジルシ

ルセスキオキサンタイプと同程度の解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。更にVUV領域での透過率が非常に高く、 F_2 リソグラフィー、あるいはArFリソグラフィーにおいても有望な材料であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

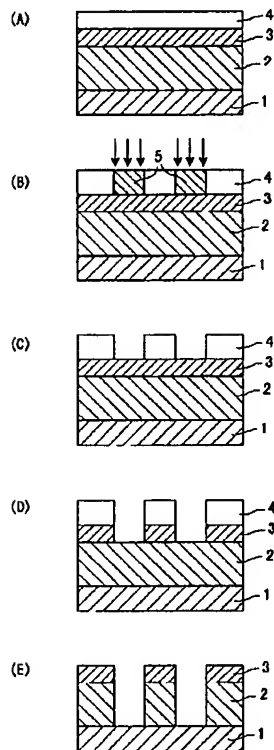
【図1】酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【図2】塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

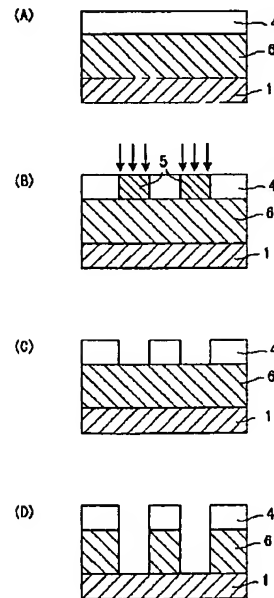
【符号の説明】

- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光
- 6 被加工基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者	畠山 潤 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	(72)発明者	前田 一彦 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 セントラル硝子株式会社内
(72)発明者	高橋 俊明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内	Fターム(参考)	2H025 AA01 AA09 AB16 AC04 AC06 AC08 BE00 BE10 BG00 CB33 CB41 CC20 FA17
(72)発明者	渡辺 淳 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内		2H096 AA25 BA11 EA04 EA06 FA01 HA24
(72)発明者	石原 俊信 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内		4J002 CP081 CP091 CP101 DF008 ED057 EH007 EH037 EH117 EH127 EH137 EH147 EJ037 EJ047 EJ057 EJ067 EL067 EL077 EL087 EN028 EN038 EN048 EN068 EN078 EN098 EN108 EN118 EN128 EN138 EP018 ES008 ET008 EU018 EU028 EU048 EU058 EU078 EU118 EU128 EU138 EU148 EU218 EU228 EU238 EV216 EV246 EV256 EV266 EV296 EV318 EV328 FD206 FD207 GP03
(72)発明者	笹子 勝 大阪府高槻市幸町1番1号		
(72)発明者	遠藤 政孝 大阪府高槻市幸町1番1号		
(72)発明者	岸村 眞治 大阪府高槻市幸町1番1号		
(72)発明者	大谷 充孝 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内		4J035 BA11 BA12 BA14 CA062 CA072 CA082 CA092 CA101 CA16N CA161 CA192 CA202 CA222 CA262 LA03 LB16
(72)発明者	宮澤 覚 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内		
(72)発明者	堤 憲太郎 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社化学研究所内		